

10/551,164

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年5月2日 (02.05.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/34301 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>:

A61L 2/16

(21)国際出願番号:

PCT/JP01/08705

(22)国際出願日:

2001年10月3日 (03.10.2001)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2000-321552

2000年10月20日 (20.10.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド (NORITAKE CO., LIMITED) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 Aichi (JP).

(71)出願人および

(72)発明者: 山口晃史 (YAMAGUCHI, Koushi) [JP/JP]; 〒184-0004 東京都小金井市本町一丁目14番16号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤真示 (KATO, Shinji) [JP/JP]; 渡辺裕和 (WATANABE, Hirokazu) [JP/JP]; 黒部久徳 (KUROBE, Hisanori) [JP/JP]; 岩田美佐男 (IWATA, Misao) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP).

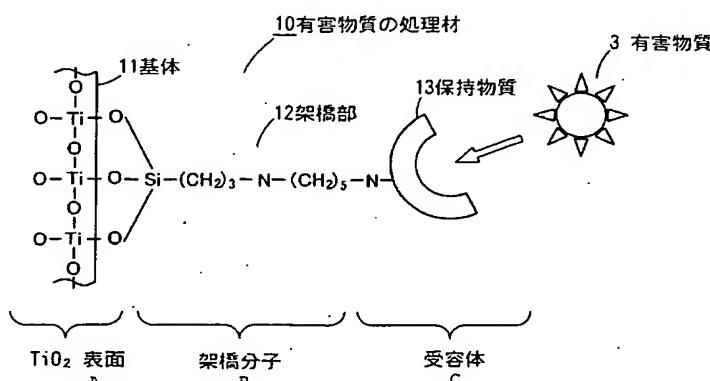
(74)代理人: 樺澤 裕、外 (KABASAWA, Joo et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿三丁目1番22号 日本信販追分本舗ビル Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AU, BR, CA, JP, KR, US, ZA.

[続葉有]

(54)Title: MATERIAL FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE, AND METHOD AND APPARATUS FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE

(54)発明の名称: 有害物質の処理材、有害物質の処理方法およびその装置



- 3...HARMFUL SUBSTANCE
- 10...MATERIAL FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE
- 11...SUBSTANCE
- 12...CROSSLINKING PART
- 13...HOLDING SUBSTANCE
- A...TiO<sub>2</sub> SURFACE
- B...CROSSLINKING MOLECULE
- C...ACCEPTOR

(57)Abstract: A material (10) for treating a harmful substance, characterized in that it comprises a holding substance (13) having a specificity of holding only a specific harmful substance (3) such as a virus, a bacterium or a toxicant which is or may be incorporated into a material to be treated in the form of a liquid or gas phase and a transition metal oxide deactivating the above harmful substance held by the holding substance (13) through the function as a photocatalyst.

[続葉有]

WO 02/34301 A1



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

(57) 要約:

有害物質の処理材(10)は保持物質(13)と遷移金属酸化物を具備している。この保持物質(13)は液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を採る血液などの被処理体に混入または混入するおそれのあるウイルスや細菌、毒素などの特定の有害物質(3)のみを保持する特異性を有する。前記遷移金属酸化物は前記保持物質(13)にて保持した前記有害物質を光触媒機能により不活性化する。

## 明 細 書

有害物質の処理材、有害物質の処理方法およびその装置

5

## 技術分野

本発明は、ウィルスや細菌、毒素などの特定の有害物質を不活性化する有害物質の処理材、有害物質の処理方法およびその装置に関する。

10

## 背景技術

従来、例えば血液中や血液製剤中に含まれる生物学的に危険性のあるウィルスや病原性細菌などの生物や毒素を除去する方法として、加熱によって生物や毒素を死滅や分解するなどにより不活性化する方法、光によって活性化する色素を混ぜて光照射により不活性化する方法、電気分解により不活性化する方法、フィルターにて物理的に分離除去する方法などが知られている。

しかしながら、加熱処理によりウィルスや病原性細菌、毒素を不活性化する方法では、ウィルスや病原性細菌、毒素の他に血液成分や血液製剤成分である成分タンパク質が加熱により変性してしまう。そして、完全にウィルスや病原性細菌、毒素を不活性化するためには、成分タンパク質に対して厳しい加

熱条件となる。また、フィルターにて物理的に分離除去する方法では、完全にウイルスや病原性細菌、毒素を除去することが困難である。さらに、電気分解により不活性化する方法では、加熱処理と同様に、  
5 ウィルスや病原性細菌、毒素の他に成分タンパク質が変性もしくは分解されるおそれがあるとともに、完全にウイルスや病原性細菌、毒素を不活性化するために成分タンパク質に対してより厳しい条件となる。これらのことから、加熱処理とフィルターによる分離除去とを併用するなど、各種処理を併用しているのが現状で、処理が煩雑で時間を要する問題がある。  
10

さらに、光によって活性化する色素を血液に混入して光照射により不活性化する方法では、体内に流入する血液や血液製剤中に色素を混入させるため、拒絶反応を生じない安全性の高い色素を選択する必要があり、色素の選択が煩雑となるとともに、色素の安全性の確認なども煩雑で、利用できる色素に限りがあり、汎用性が低い問題がある。  
15

従来、採血した血液を臨床検査するに際して、現状ではウイルスや細菌などを除去するための滅菌処理である塩素系消毒剤やアルカリ系消毒剤、過熱処理では、血液や体液中の成分が変性してしまうため、被採血者の感染症の有無にかかわらず、血液や体液  
20 自体の滅菌処理はしていない。従って、廃棄に際し

ては滅菌処理は有効であるが、臨床検査の前処理としては不向きで、臨床検査の際に滅菌処理をせずに検体取扱い者の感染症予防対策いわゆるバイオハザード対策のみに対応している。

5 半導体は、構成する物質の禁制帯幅すなわちバンドギャップ以上のエネルギーを有した波長の光が照射されると、半導体内部に電子、正孔対が形成される励起状態となる。そして、例えば二酸化チタンは、長波長の紫外線もしくは可視光線が照射されることにより、励起状態となって軽度の還元力と非常に強い酸化力を示す。また、二酸化チタンは、無機質であることから、励起していない状態では人体に対して全く無害である。このことから、二酸化チタンの強い酸化力をを利用して、抗ウイルス、抗菌物質として応用され、例えば特開平6-254139号公報、特開平8-23970号公報および特開2000-41667号公報などの記載のものが知られている。

そして、特開平6-254139号公報に記載のものは、気体や液体が接触する基材の表面に、二酸化チタンなどの光半導体セラミックスとアパタイトなどの吸着機能を有するセラミックスとを含有する複合セラミックスを溶射により層状に設ける。この基材に液体や気体を接触させて液体や気体中に混入する細菌やウイルスを吸着機能を有したセラミックスに吸着させ、複合セラミックスに光を照射すること

とにより吸着したウイルスや細菌を不活性化する構成が採られている。

しかしながら、この特開平6-254139号公報に記載のものでは、吸着機能を有したセラミック5に気体や液体中の構成成分も吸着して変性や分解されるおそれがあり、細菌やウイルスのみを効果的に不活性化することができない。

また、特開平8-23970号公報に記載のものは、血液などの液体中に二酸化チタンなどの光触媒10微粒子を懸濁分散させ、光を照射することにより液体中のウイルスを不活性化する方法が採られている。

しかしながら、この特開平8-23970号公報に記載の方法では、二酸化チタンを液体が分離する工程が必要となり、処理が煩雑となるとともに、二15酸化チタンの強い酸化力により血液などの液体の構成成分も変性もしくは分解され、ウイルスのみを効果的に不活性化することができない。

さらに、特開2000-41667号公報に記載のものは、血液や血液製剤と接触する材料の表面に20二酸化チタンなどの光触媒を保持し、この光触媒に光を照射することで血液や血液製剤中に混入するウイルスや細菌などを不活性化させて感染性を低下させる方法が採られている。

しかしながら、この特開2000-41667号25公報に記載のものも、二酸化チタンの強い酸化力に

より血液や血液製剤の成分タンパク質も変性もしくは分解され、ウィルスや細菌などの感染性を有した物質のみを効果的に不活性化することができない。

上述したように、特開平6-254139号公報、  
5 特開平8-23970号公報および特開2000-  
41667号公報などの光の照射により強い酸化力を  
示す二酸化チタンを用いて細菌やウィルスなどを  
不活性化する構成では、細菌やウィルス以外に構成  
成分をも変質もしくは分解してしまい、効果的に処  
理できない問題がある。  
10

本発明は、このような点に鑑みなされたもので、  
細菌やウィルス、毒素などの特定の有害物質を効率  
よく不活性化できる有害物質の処理材、有害物質の  
処理方法およびその装置を提供することを目的とす  
15 る。

### 発明の開示

本発明の有害物質の処理材は、液相および気相の  
少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体に混  
20 入または混入するおそれのある特定の有害物質のみ  
を保持する特異性を有した保持物質と、この保持物  
質にて保持した前記有害物質を光触媒機能により不  
活性化する遷移金属酸化物とを具備したものである。

そして、液相および気相の少なくともいずれか1  
25 つの形態を探る被処理体に混入または混入するおそ

れのある特定の有害物質が保持物質と接触することにより保持物質に特異的に保持され、遷移金属酸化物の光触媒機能により保持物質に保持した有害物質を不活性化することにより、被処理体の構成成分が  
5 光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ特定の有害物質が効率よく不活性化され、有害物質を不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、保持物質が遷移金属酸化物に設けられたものである。

10 そして、遷移金属酸化物に保持物質を設けることにより、保持した有害物質のみを被処理体から分離して不活性化することが容易で、また遷移金属酸化物の近くに有害物質が保持されて効率よく不活性化され、被処理体から混入する有害物質を選択的に不活性化する処理効率が向上する。  
15

本発明の有害物質の処理材は、遷移金属酸化物を少なくとも表面の一部に設ける基体を具備したものである。

そして、基体の少なくとも表面の一部に遷移金属酸化物を設けることにより、光触媒機能に寄与する必要最小限の遷移金属酸化物のみを設けることが可能で、コストが低減する。さらに、使用状態や処理条件などにより適宜基体の形状を可変すればよく、汎用性が向上する。

25 本発明の有害物質の処理材は、基体が透光性部材

にて形成されたものである。

そして、透光性部材にて形成した基体を用いることにより、光触媒機能を発現するための光の照射状況の自由度が向上し、汎用性が向上する。

5 本発明の有害物質の処理材は、保持物質が、アミノ基を有し、末端に前記アミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部を具備したものである。

そして、末端に保持物質のアミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部により、保持物質を遷移金属酸化物に設けることにより、特定の有害物質のみを保持する特異性を有した保持物質が光触媒機能を有する遷移金属酸化物に確実に設けられ、特定の有害物質の選択保持能と光触媒機能との双方が容易に得られ、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ有害物質を不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、保持物質が、蛋白質で、末端に蛋白質を構成するアミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部を具備したものである。

そして、末端に保持物質の蛋白質を構成するアミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部によって保持物質を遷移金属酸化物に設けることにより、特定の有害物質のみを保持

する特異性を有した保持物質が光触媒機能を有する遷移金属酸化物に確実に設けられ、特定の有害物質の選択保持能と光触媒機能との双方が容易に得られ、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されるこ  
5 とを抑制しつつ有害物質を不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、架橋部が、アミノアルキルエトキシシランが遷移金属酸化物に結合され、この結合されたアミノアルキルエトキシシラン  
10 のアミノ基にグルタルアルデヒドが結合されて形成されたものである。

そして、遷移金属酸化物にアミノアルキルエトキシシランを結合し、このアルミアルキルエトキシシランのアミノ基にグルタルアルデヒドを結合して末端にアルデヒド基を有した架橋部を形成することにより、特定の有害物質のみを保持する特異性を有した保持物質が光触媒機能を有した基体に確実に設けられ、特定の有害物質の選択保持能と光触媒機能との双方が容易に得られ、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ有害物質を  
20 不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、架橋部が、保持物質が結合された後にアミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合および前記グル  
25 タルアルデヒドおよび前記保持物質間の結合の二重

結合が還元されて形成されたものである。

そして、保持物質を結合した後にアミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合およびグルタルアルデヒドおよび保持物質間の結合の二重結合を還元して架橋部を形成することにより、架橋部の反応性が低下して安定して保持物質が遷移金属酸化物に架橋される。  
5

本発明の有害物質の処理材は、遷移金属酸化物が、表面に架橋部が結合する水酸基を有したものである。

10 そして、遷移金属酸化物の表面に架橋部が結合する水酸基を設けることにより、保持物質を遷移金属酸化物に架橋する架橋部が確実かつ容易に遷移金属酸化物に結合され、保持物質の保持効率が向上し、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ有害物質を不活性化する処理効率が向上する。  
15

本発明の有害物質の処理材は、遷移金属酸化物が、被処理体が接触不可能に設けられたものである。

そして、遷移金属酸化物を被処理体が接触不可能に設けることにより、確実に被処理体の構成成分が変性することなく混入する有害物質のみが不活性化される。  
20

本発明の有害物質の処理材は、保持物質が、遷移金属酸化物を覆うものである。

25 そして、保持物質にて遷移金属酸化物を覆うこと

により、遷移金属酸化物を被処理体と接触不可能とすることが容易となり、確実に被処理体の構成成分が変性することなく混入する有害物質のみが不活性化される。さらに、遷移金属酸化物の近くに有害物質が保持されて効率よく不活性化されるので、被処理体から混入する有害物質を選択的に不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体に混入または混入するおそれのある特定の有害物質のみを保持する有害物質の選択保持能と、前記保持した有害物質を不活性化する光触媒機能とを備えたものである。

そして、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体に混入または混入するおそれのある特定の有害物質のみを保持し、この保持した有害物質を光触媒機能により不活性化することにより、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ特定の有害物質が効率よく不活性化され、有害物質を不活性化する処理効率が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、粉粒状に形成されたものである。

そして、処理材を粉粒状に形成することにより、表面積が増大して有害物質を不活性化する処理効率

が向上する。さらに、例えば容器内に充填する量を可変することによる処理能力の可変や異形状の容器でも収容可能で、汎用性が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、内周面に被処理体  
5 が流通可能な筒状に形成されたものである。

そして、内周面に被処理体が流通可能な筒状に形成することにより、例えば容器に充填する必要がなく、内周側に被処理体を流通させて処理材が混入すことなく確実に被処理体を処理する構成が容易に得られ、構成が簡略化し、有害物質で汚染されていない被処理体の生産性や被処理体を利用する治療性が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、被処理体が流通可能な連通気孔を複数有した多孔質に形成されたもの  
15 である。

そして、被処理体が流通可能な連通気孔を複数有した多孔質に形成することにより、表面積が増大して有害物質を不活性化する処理効率が向上し、被処理体を流過させつつ処理する構成が容易に得られ、  
20 基体が被処理体に確実に混入することなく処理でき、有害物質で汚染されていない被処理体の生産性や被処理体を利用する治療性が向上する。

本発明の有害物質の処理材は、有害物質が、ウイルス、細菌および毒素のうちのいずれか一つで特異的な結合性もしくは、抗原性を示す構成蛋白を有し

たものである。

そして、ウイルス、細菌および毒素のうちのいずれか1つであって特異的な結合性もしくは、抗原性を示す構成蛋白を有した有害物質を対象とすることにより、光触媒機能を有した基体に容易に設けることが可能な保持物質が比較的容易に得られ、被処理体の構成成分の変性を抑えつつ効率的な有害物質の不活性化が可能となる。

本発明の有害物質の処理材は、遷移金属酸化物は、酸化チタンであるものである。

そして、遷移金属酸化物として光触媒機能による酸化力が極めて強い酸化チタンを用いることにより、有害物質を確実に不活性化する。

本発明の有害物質の処理装置は、有害物質の処理材と、この有害物質の処理材の遷移金属酸化物に光を照射する光源とを具備したものである。

そして、被処理体の構成成分の変性を抑制しつつ効率よく有害物質を不活性化する有害物質の処理材を用いることにより、被処理体を有害物質で汚染されていない状態に処理する効率が向上し、有害物質で汚染されていない被処理体の生産性や被処理体を利用する治療性が向上する。

本発明の有害物質の処理装置は、有害物質の処理材が、粉粒状に形成され、前記有害物質の処理材を収容し、被処理体が流入する流入口および前記有害

物質の処理材が流通不可能で前記被処理体が流通可能な流出口を有した容器を具備したものである。

そして、粉粒状の有害物質の処理材を容器内に収容し、流入口から被処理体を流入させ被処理体に混入する有害物質を処理材の保持物質に保持して分離するとともに光を照射して光触媒機能にて有害物質を不活性化し、処理材を流通させることなく被処理体のみを流出口から流出させることにより、簡単な構成で表面積の増大による被処理体と保持物質との接触効率が向上し、被処理体を流過させつつ処理する構成が容易に得られ、混入する有害物質の処理効率が向上する。また、被処理体に処理材が混入することなく処理する構成が容易に得られ、処理材にて処理した被処理体から処理材を分離する工程を用いることなくそのまま被処理体を利用可能で、有害物質で汚染されていない被処理体の生産性や被処理体を利用する治療性が向上する。さらに、容器の大きさにより処理能力も容易に変更可能で汎用性も向上する。

本発明の有害物質の処理装置は、光源が、可視光から紫外線までの波長領域の光を照射するものである。

そして、被処理体の構成成分が変性し難い可視光から紫外線までの波長領域の光を照射する光源を用いることにより、簡単な構成で有害物質を効率よく

不活性化し、処理効率が向上するとともに小型化が容易に図れる。

本発明の有害物質の処理方法は、特定の有害物質のみを保持する特異性を有した保持物質とこの保持物質にて保持した前記有害物質を不活性化する光触媒機能を有した遷移金属酸化物とを有した有害物質の処理材に、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探り前記有害物質が混入または混入するおそれのある被処理体を接触させ、前記遷移金属酸化物に光を照射するものである。  
5

そして、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体に混入または混入するおそれのある特定の有害物質のみを保持物質に保持し、この保持物質に保持した有害物質を光が照射された遷移金属酸化物の光触媒機能にて不活性化することにより、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ特定の有害物質が効率よく不活性化され、有害物質を不活性化する処理効率が向上する。  
15

20 本発明の有害物質の処理方法は、光を、被処理体が所定時間接触された後の有害物質の処理材に照射するものである。

そして、被処理体を所定時間接触させて有害物質を保持した後に、被処理体が接触しない有害物質の処理材に光を照射することにより、確実に被処理体  
25

## 1.5

の構成成分を変性することなく有害物質のみを不活性化する。

## 図面の簡単な説明

5 第1図は本発明の実施の一形態における有害物質の処理材が選択的に有害物質を保持する状況を示す説明図であり、第2図は同上処理装置本体により被処理体を処理する状況を示す説明図であり、第3図は同上基体に保持物質を保持する工程を示す工程図  
10 であり、第4図は同上有害物質の処理材の濃度を確認する実験を示すフローチャートであり、第5図は同上有害物質の処理材による有害物質の不活性化を確認する実験を示すフローチャートであり、第6図は同上有害物質の処理材による有害物質の不活性化  
15 を確認した実験結果を示すグラフであり、第7図は本発明の他の実施の形態における処理装置本体により被処理体を処理する状況を示す説明図であり、第8図は本発明のさらに他の実施の形態における処理装置本体により被処理体を処理する状況を示す説明  
20 図であり、第9図は本発明のさらに他の実施の形態における処理装置本体により被処理体を処理する状況を示す説明図であり、第10図は本発明のさらに他の実施の形態における処理装置本体により被処理体を処理する状況を示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の一形態の有害物質の処理装置の構成を図面を参照して説明する。

第2図において、1は処理装置本体で、この処理装置本体1は、ガラスなどの透光性を有した材料にて略円筒状に形成された容器2を備えている。そして、この容器2の底部には、図示しない流入口が開口形成されている。この流入口には、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体を流入する流入管4が連通接続されて設けられている。この流入管4にて流入される被処理体は、例えばウィルスや細菌、毒素などで特に特異的な結合性もしくは、抗原性を示す構成蛋白を有した有害物質3が混入あるいは混入のおそれがあるものである。

ここで、菌体において強い抗原性を示す部位は、表1に示すように主に3通りあり、菌種によって抗原性が異なる。例えば、細菌である大腸菌O-157は、O抗原の157番目を示す。これら特異的な抗原性を示すいずれの細菌が対称となる。また、ウィルスとしては、例えば表2に示すように、構成蛋白の中で強い抗原性を有する蛋白、もしくは受容体への強い結合性を示す蛋白を有するいずれのウィルスが対称となる。さらに、毒素としては、例えば表3に示す各種細菌產生の毒素の他に、ふぐ毒(テトロドトキシン)、蛇毒、サソリや蜂、クモなどの昆虫の毒

など、特定の抗原性を示すいずれの毒素が対象となる。

さらに、容器2の上部には、流入した被処理体が流出する流出管5が設けられている。そして、この5 流出管5には、流出する一部の被処理体を再び流入管4から流入させる図示しない返送管が分岐形成させ、被処理体の一部を循環させる構成が採られている。

また、容器2の内部上方に、下方に流入管4に連通する内部空間としての処理室7を区画するとともに上方に流出管5に連通する流出室8を区画するフィルタ一体9が設けられている。また、処理室7内には、粉粒状の処理材10が充填されている。なお、フィルタ一体9は、処理材10が流通不可能で被処理体が流通可能に複数の流出口が開口形成されている。

そして、処理材10は、第1図および第2図に示すように、遷移金属酸化物である酸化チタンが粉粒状に形成された基体11の表面に、架橋部としての架橋分子12を介して特定の有害物質3のみと結合する特異性を有した保持物質13が結合されている。この保持物質13の結合は、例えば酸化チタンの表面に結合する水酸基にアミノアルキルエトキシシランである3-アミノプロピルトリエトキシシランが結合され、この結合された3-アミノプロピルトリエトキシシランのアミノ基にグルタルアルデヒドが結合され、

この結合されたグルタルアルデヒドの末端のアルデヒド基に蛋白質である保持物質13のアミノ基が結合され、シッフ塩基の還元すなわち保持物質13を結合した後にアミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合およびグルタルアルデヒドおよび保持物質間の結合の二重結合を還元して結合される。

なお、保持物質13としては、表1に示す細菌の特異的な抗原性に対する特異抗体、表2に示すウィルスの特異的な強い結合性を示す構成蛋白に対する受容体(レセプタ)、もしくは、ウィルス抗原に対する特異抗体、表3に示す毒素の抗体など、有害物質3のみと結合する特異性を有したアミノ基を有するものや特異性を有した蛋白質など、有害物質3を特異的に保持するものが用いられる。ここで、有害物質3の保持とは、吸着などの物理的な結合や化学結合などの化学的な結合など、有害物質3を留めておくいずれの形態をいう。

さらに、処理材10は、流入する被処理体に対する濃度が好ましくは0.0625質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.125質量%以上0.5質量%以下、さらに好ましくは約0.25質量%となるように充填される。ここで、処理材10の濃度が0.0625質量%より少ないあるいは1質量%よりも多くなると、有害物質3の残存量が増大するため、

処理材 10 の濃度を 0.0625 質量 % 以上 1 質量 % 以下、より好ましくは 0.125 質量 % 以上 0.5 質量 % 以下、さらに好ましくは約 0.25 質量 % に設定する。

5 また、処理装置本体 1 には、処理室 7 内の処理材 10 に光を照射する光源 15 を備えている。この光源 15 は、例えばピーク波長が約 600 nm の可視光を照光する蛍光ランプや、波長が 300 nm 以上 420 nm 以下にピークを有するブラックライト、略 18 10 5 nm でもピークを有しオゾンを生成可能な低圧水銀ランプなどの紫外線を照射する紫外線ランプなどが用いられる。なお、可視光から赤外線以上の長波長の光では、遷移金属酸化物が励起されなくなつて光触媒機能が得られなくなり、また、長が短すぎる 15 と光により被処理体の構成成分や処理材 10 を損傷するおそれがあることから、可視光から紫外線の領域である略 150 nm 以上 略 600 nm 以下にピーク波長を有する光源 15 が用いられる。

次に、上記実施の形態の処理材の製造工程を図面 20 を参照して説明する。

まず、第 3 図(a)に示すように、酸化チタンにて形成された粉粒状で、適宜硝酸などにて洗浄および乾燥して表面に位置する酸化チタンに水酸基を結合して基体 11 を調製する。そして、この調製した基体 25 11 を、アミノアルキルエトキシシランである 3-ア

ミノプロピルトリエトキシシランを含有するトルエンと混合して還流させる。この還流により、第3図(b)に示すように、基体11の水酸基に3-アミノプロピルトリエトキシシランのエトキシ基を結合させ、  
5 基体11の表面に3-アミノプロピルトリエトキシシランを結合させる。そして、所定時間還流させて反応が終了した時点で、メタノールなどのアルコールおよびリン酸カリウム緩衝液で洗浄する。この後、この洗浄に用いるリン酸カリウム緩衝液中に、3-  
10 アミノプロピルトリエトキシシランが表面の酸化チタンに結合した基体11を分散させて第1の懸濁液を調製する。

次に、調製した懸濁液にグルタルアルデヒド水溶液を攪拌混合し、第3図(c)に示すように、3-ア  
15 ミノプロピルトリエトキシシランのアミノ基にグルタルアルデヒドを結合させる。そして、リン酸カリウム緩衝液で洗浄し、さらにこの洗浄に用いるリン酸カリウム緩衝液中にグルタルアルデヒドを結合させて、架橋分子12を表面に形成した基体11を分散させ、  
20 第2の懸濁液を調製する。

この後、蛋白質である保持物質13、例えばHIV(Human Immunodeficiency Virus:ヒト免疫不全ウィルス)が結合する受容体であるT細胞表面の蛋白成分であるCD4([Cys(Bz1)]<sup>84</sup>-Fragment 81-92 シグマアルドリッヂ社製)を含有する溶液を第2の緩衝

## 21

液に攪拌混合する。そして、第3図(d)に示すように、保持物質13であるCD4のアミノ基を架橋分子12のアルデヒド基に結合させ、基体11に保持物質13のCD4を保持する。この後、濾過にて保持物質13であるCD4を保持した基体11を分集し、塩化ナトリウム水溶液にて洗浄して、希塩酸緩衝液に分散させてアルデヒド基を不活性化し第3の懸濁液を調製する。

さらに、第3の懸濁液に水素化硼素ナトリウムを添加し、シッフ塩基の還元すなわちアミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合、および、グルタルアルデヒドおよび保持物質13であるCD4間の結合の二重結合を還元し、第1図および第3図(e)に示す処理材10を調製する。

次に、上記実施の形態の被処理体の処理動作を説明する。

まず、上述したように、例えば血液や血液成分、血液製剤などの液体や空気などの気体である被処理体からの除去対象となる有害物質3が示す特異的な抗原性に対する保持物質13を有した処理材10を調製し、この調製した処理材10を処理室7内に充填しておく。

そして、被処理体を処理装置本体1の流入管4から処理材10が充填された処理室7内に所定の流量で流入させるとともに、光源15を照光する。

この被処理体の流入により、被処理体内に混入する有害物質3が処理材10の保持物質13に吸着などにより結合して保持されることにより不活性化され、被処理体はそのままフィルタ一体9を介して流出室5 8を通って流出管5から流出され、有害物質3が被処理体から除去される。さらに、保持物質13に保持されて不活性化された有害物質3は、光源15から光が照射された酸化チタンの光触媒機能による強い酸化力にて分解される。すなわち、光源15からの光が10 照射された酸化チタンの表面に付着する水分( $H_2O$ )や空気中の水分が酸化チタンに衝突することによりヒドロキシラジカル( $\cdot OH$ )を生成する酸化反応が生じるとともに、酸素が衝突することによりスーパーオキサイドアニオン( $\cdot O_2^-$ )が生成する還元反応が生じる光触媒作用が起こる。この光触媒作用により、被処理体が浄化され、例えば有害物質3による発病15 を確実に防止できる。

次に、上記実施の形態の処理材の作用を実験例を参照して説明する。

20 (実験例1)

まず、有害物質としてHIVを対象としたCD4を保持物質13として結合した処理材10の抗HIV作用について実験した。

被処理体として、RPMI培地 $500\mu l$ 中に、25 HIVのP24抗原濃度が $100ng/ml$ となる

ように調製したものを用いた。

また、処理材10は、二酸化チタンの粉末(和光純薬工業株式会社製 試薬特級)を、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(東京化成株式会社製 試薬)を  
5 あらかじめトルエン(和光純薬工業株式会社製 試薬)に所定濃度で混合して調製したトルエン溶液に加えて所定時間還流した後に、エタノールおよびあらかじめ調製した0.1Mリン酸カリウム緩衝液(pH 7.5)で洗浄し、所定量の0.1Mリン酸カリウム緩衝液に分散させて第1の懸濁液を調製する。そして、第1の懸濁液にあらかじめ所定濃度に調製したグルタルアルデヒド(東京化成株式会社製 試薬)水溶液を添加し室温で攪拌混合する。この後、0.1Mリン酸カリウム緩衝液にて再び洗浄し、所定量の  
10 0.1Mリン酸カリウム緩衝液に分散させて第2の懸濁液を調製する。さらに、第2の懸濁液にCD4([Cys(BzI)]<sup>84</sup>-Fragment 81-92 シグマアルドリッヂ社製)を含有する溶液を攪拌混合し、4°Cで24時間攪拌混合する。そして、固液分離にて脱水した後、  
15 0.1M Tris-HCl緩衝液(pH 7.5)に懸濁して室温で1時間反応させ、第3の懸濁液を調製する。この後、第3の懸濁液に水素化硼素ナトリウムを添加して室温で30分反応させ、0.1Mリン酸カリウム緩衝液で洗浄し、所定量の0.1Mリン酸カリウム緩衝液に分散させてリン酸カリウム緩衝液に緩衝  
20 25

## 24

材が懸濁する処理材緩衝液を調製し、4°Cで保存する。

そして、抗HIV作用については、第4図に示すように、調製した被処理体に処理材緩衝液を処理材が所定の濃度となるように混和し、光源15として10Wブラックライトを用いて $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で1時間の条件で紫外線を照射し、 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを用いて処理材を濾過する。この後、分集した処理剤培養液溶液とHIVの宿主細胞であるH9細胞(CD4陽性T細胞)を $4 \times 10^5\text{cells}/\text{ml}$ の量で混和し、37°C、5%CO<sub>2</sub>の条件下で3日間培養した。培養後H9細胞よりDNAを抽出して細胞DNA中のウィルス遺伝子をPCR(Polymerase Chain Reaction)で増幅、検出し、処理後の感染性ウィルス粒子の残存を評価した。その結果を表4に示す。

この表4に示す結果から、処理材10の濃度が0.0625質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.125質量%以上0.5質量%以下、さらに好ましくは約0.25質量%でHIVの殺菌効果が認められた。

## (実験例2)

次に、光触媒機能を有する二酸化チタンに有害物質3が結合する特異性を付与することによる有害物質3の処理効率性を実験した。

なお、処理材10としては、上記実験例1の処理材

緩衝液を用いた。また、被処理体としては、ヒトの血清 500 μl 中に、HIV の P24 抗原濃度が 100 ng / ml となるように調製したものを用いた。

そして、処理効率性については、第 5 図に示すように、調製した被処理体に処理材緩衝液を処理材が 0.25 質量 % の濃度となるように添加し、光源として 10 W ブラックライトを用いて 400 μW / cm<sup>2</sup> で 1 時間の条件で紫外線を照射し、0.45 μm のフィルターを用いて処理材を濾過する。この後、分集した溶液を用いて、HIV の感染受容体である CD4 および CCR5 を発現させた HeLa 細胞を 5% CO<sub>2</sub> の条件下で 3 日間培養した。この HeLa 細胞は HIV のプロモーターに誘導させる β-gal の発現機構をもっており、感染によって細胞内で β-gal が産生され、培養後の X-gal 添加により青色を呈する。この青色に発色した細胞数を数える事により、間接的にウィルス感染量を定量した。

なお、比較例として処理材緩衝液の調製の際に CD4 を結合させずに調製した酸化チタン緩衝液を用い、処理材緩衝液の代わり同様に処理効率性について実験した。また、紫外線の照射による抗 HIV 作用についても比較評価した。その結果を第 6 図に示す。なお、第 6 図において、処理材緩衝液および酸化チタン緩衝液を添加しないものを血清と表し、酸化チタン緩衝液を添加したもの血清 + TiO<sub>2</sub> と表し、

処理材緩衝液を添加したものを血清 + TiO<sub>2</sub> - CD 4と表した。

この第6図に示す結果、処理材緩衝液および酸化チタン緩衝液を添加しない試料では、紫外線の照射により、軽度の血清中の感染性HIV数の減少は認められるが、HIVの有意な不活性化は認められなかつた。

また、紫外線を照射しない条件において、酸化チタン緩衝液を添加した試料および処理材緩衝液を添加した試料は、双方とも血清中のHIVの一部が酸化チタン粒子に付着していることが認められた。そして、この付着する量は、CD 4を結合した方が多い結果となつた。すなわち、CD 4を結合した酸化チタンに保持するHIV量と酸化チタンの粒子に付着する量との差が、CD 4にHIVが選択的に吸着した数となるので、CD 4を結合することによりHIVが選択的に処理材10に保持されることが認められた。

さらに、紫外線を照射した条件において、酸化チタン緩衝液を添加した試料では、固液分離した溶液中の感染性HIVの数が減少しているとともに、固体分である酸化チタン表面には感染性HIVが認められなかつた。一方、処理材緩衝液を用いた試料では、溶液および固体分とともに感染性HIVは認められず、溶液中のHIVを完全に死滅もしくは不活性

化できたことが認められた。

単に酸化チタンの光触媒機能では、光触媒機能の酸化力がHIVの死滅も含めた不活性化に作用するとともに、血清の構成成分である構成蛋白の酸化にも作用する可能性がある。このため、光触媒機能の酸化力が効率よくHIVの不活性化にのみ作用されないため、感染性HIVが残留するとともに血清の構成成分が変性する不都合が生じる。このことから、単に酸化チタンを添加する構成では、HIVを完全に不活性化するために紫外線を長時間照射して光触媒機能による強い酸化力を長時間作用させる必要があり、この長時間の光触媒機能にて血清の構成成分の変性割合も増大し、血清本来の機能を低減もしくは損なうおそれが生じることがわかる。ところが、HIVを選択的に吸着するCD4を酸化チタンに保持することにより、酸化チタンの光触媒機能の酸化力が感染性HIVの不活性化に効率よく作用するため、血清の構成成分の変性を最小限に抑えることができ、血清本来の機能を確保できることがわかる。

このように、酸化チタンなどの光触媒機能を有する基体11にHIVなどの有害物質3のみを特異的に保持する保持物質13を設けることにより、血清などの被処理体の構成成分の変性を抑制しつつ効率よく確実にHIVなどの有害物質3を不活性化できることがわかる。

## (実験例3)

次に、有害物質3が結合する特異性を付与した二酸化チタンの光触媒機能による有害物質3の処理効率性を実験した。

5 採血した血液の臨床検査のために血液を滅菌処理する処理効率を実験した。

そして、有害物質の処理装置としては、可視光および波長が300nm以上の紫外線をほぼ100%透過する石英ガラスを用いて幅寸法が10mm、奥行き寸法が10mm、高さ寸法が30mmに形成した基体となる容器を用いた。そして、この容器の内面に、既存のゾルゲル法を用いて、厚さ寸法が約1 $\mu$ mの二酸化チタンの膜を形成した。なお、この二酸化チタンの膜は、約380nm付近の紫外線の約15割を吸収することが確認された。すなわち、約9割の紫外線が光触媒作用の酸化還元力に変換されるものと考えられる。

そして、上述したように、二酸化チタンの膜の表面に、保持物質13としてのCD4を実験例1と同様に固定化し、容器自体が処理材となる構成とした。

また、光源としては、ピーク波長が約360nmのブラックライト(東芝ライテック株式会社製)を用い、輝度計(UM-10、受光部UM-360、ミノルタ株式会社製)によって照射強度が500 $\mu$ W/ $m^2$ となるように設定した。

さらに、被処理体としては、HIVのP24抗原濃度が500ng/mlに調製されたヒトの血液より分離した血清成分を用いた。

そして、処理効率の測定は、ウイルス粒子破壊作用であるHIVの感染抑制作用で評価した。

すなわち、HIVを含有する血清を容器に注入し、この容器を浸透培養器に設置して軽く振動を加えながら、ブラックライトから紫外線を容器に照射した。そして、紫外線の照射時間を10分から60分の範囲で適宜設定した。この紫外線の照射後の容器内の血清を500μl採取する。そして、この分集した血清をCD4の発現しているHeLa細胞と37℃、5%CO<sub>2</sub>の条件下で2時間培養すなわち感染させた。この培養の後に血清を除去し、さらに細胞培養液とともに同条件で3日間培養した。そして、実験例2と同様に、培養後のX-gal添加により、感染によって細胞内で生産されたβ-galと反応し青色に発色した細胞数を数えて間接的にウイルス感染量を定量し、HIVの感染抑制作用を評価した。

なお、ブランクとしては、紫外線を照射せず、容器にHIVウイルスを含有する血液を注入して1分間浸透培養器に設置して軽く振動を与えた後に容器から採取したものを、同様にCD4発現HeLa細胞と培養してウイルス感染量を定量した。その結果を表5に示す。

この表5に示す結果から、紫外線を照射しないブランクの試料でも、感染性ウイルスの数が減少していた。これは、容器の内面の二酸化チタンの表面に固定化したCD4の吸着能により、HIVが吸着されて感染性ウイルスの数が減ったものと考えられる。  
そして、紫外線の照射時間が長くなるに従って感染性ウイルスの数が減少し、30分間以上照射した場合には、感染性ウイルスは認められなかった。すなわち、30分以上の紫外線の照射により光触媒機能にてHIVが不活性化され、HIVによる感染が防止されたことが認められた。このことにより、例えば採血した血液の臨床検査のために血清を滅菌処理しても、血清の構成成分の変性を抑制しつつ所定の有害物質3を特異的に滅菌できることがわかる。すなわち、従来、臨床検査の前処理として滅菌処理できなかつた臨床検査用血液処理として滅菌処理にも適用できる。

#### (実験例4)

次に、実験例3と同様に、有害物質3の処理効率性の実験をした。

すなわち、有害物質の処理装置としては、石英ガラスを用いて幅寸法が10mm、奥行き寸法が10mm、高さ寸法が30mmに形成した容器を用いた。また、直徑が約0.5mmのガラスビーズの表面に、実験例3と同様に既存のゾルゲル法により二酸化チ

タンの膜を被覆形成した。さらに、このガラスビーズの二酸化チタンの膜の表面に、実験例1と同様にCD4を固定化した。このCD4を固定化したガラスビーズを容器内に充填し、実験例3と同様に照射輝度が $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ となるようにブラックライトを設置して処理装置とした。

そして、実験例3と同様に、HIVを含有する血清を容器内に注入して適宜紫外線を照射した後にCD4発現HeLa細胞と培養してウイルス感染量を定量した。その結果を表6に示す。

この表6に示す結果から、実験例3の結果と同様に、紫外線を照射しないプランクの試料でも、感染性ウイルスの数が減少した。これは、実験例3と同様に、二酸化チタンの表面に固定化したCD4の吸着能により、HIVが吸着されて感染性ウイルスの数が減ったものと考えられる。そして、紫外線の照射時間が長くなるに従って感染性ウイルスの数が減少し、30分間以上照射した場合には、感染性ウイルスは認められなかった。すなわち、実験例3と同様に、30分以上の紫外線の照射により光触媒機能にてHIVが不活性化され、HIVによる感染が防止されたことが認められた。

また、この実験例4では、実験例3に比して、紫外線を照射しないプランクの試料の場合の感染ウイルスの数および紫外線照射により減少する感染ウイ

ルスの数が少なかった。これは、実験例3の容器の内面に設けられた二酸化チタンの膜の表面積より、実験例4のガラスビーズの表面に設けた二酸化チタンの膜の表面積の方が広く、実験例3より多くのH  
5 IV ウィルスの吸着および大きい表面積の二酸化チタンの光触媒機能によるため、効率よく処理できたものと考えられる。このため、例えば臨床検査の前処理として滅菌処理する時間が短縮でき、臨床検査の結果が得られるまでの時間を短縮でき、効率よく  
10 臨床検査用血液処理ができる。

上述したように、上記実施の形態では、光触媒機能を有する酸化チタンの基体11の表面に、末端にアルデヒド基を有した架橋分子12を通してこのアルデヒド基に結合するアミノ基を有した蛋白質で特定の有害物質3のみに結合する特異性を有した保持物質13を保持する。このため、特定の有害物質3の吸着能と光触媒機能との双方が容易に得られる。そして、有害物質3が混入する被処理体を接触させることにより、有害物質3を保持物質13に結合して被処理体  
15 から分離除去して光触媒機能にて有害物質3を確実に不活性化するので、被処理体の構成成分が光触媒機能にて分解されることを抑制して被処理体の機能を損なうことなく混入する特定の有害物質3を効率よく不活性化でき、被処理体の有害物質3の処理効率を向上できる。  
20  
25

また、酸化チタンなどの光触媒機能を有する遷移金属酸化物を少なくとも表面に有する基体11の表面に保持物質13を保持するための架橋分子12は、アミノアルキルエトキシシランを遷移金属酸化物に結合し、このアミノアルキルエトキシシランの末端のアミノ基にグルタルアルデヒドを結合して、末端に保持物質13のアミノ基が結合するアルデヒド基を設けて形成する。このため、特定の有害物質3に結合する特異性を有した保持物質13を光触媒機能を有した基体11に確実に設けることができ、被処理体の機能を損なうことなく有害物質3を効率よく不活性化するための特定の有害物質3の吸着能と光触媒機能との双方を容易に得ることができる。

さらに、保持物質13を結合した後に、アミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合およびグルタルアルデヒドおよび保持物質13間の結合の二重結合を還元して架橋分子12を形成する。このため、架橋分子12の反応性が低下して安定して保持物質13を基体11に保持でき、有害物質3の処理効率を向上でき、より被処理体の構成成分の変性を抑制できる。

そして、遷移金属酸化物として光触媒機能による酸化力が強く室温空気存在化で表面に架橋分子12を結合するための水酸基が結合する状態となる酸化チタンを用いる。このため、保持物質13の結合効率を

向上できるとともに有害物質3の処理効率を向上でき、より被処理体の構成成分の変性を抑制できる。

また、粉粒状の二酸化チタンの基体11に架橋分子12を介して保持物質13を保持した処理材10を流入口および処理材10が流通不可能な流出口を開口する容器2の処理室7内に収容し、流入管4から被処理体を処理室7内に流入させ被処理体に混入する有害物質3を処理材10の保持物質13に保持して被処理体から分離するとともに光触媒機能により有害物質3を不活性化し、被処理材を流通させることなく被処理体のみを流出管5から流出させる。このため、保持物質13を保持する基体11が粉粒状で表面積が大きく、保持物質13の保持量が増大するとともに被処理体との接触効率が向上し、有害物質3を不活性化する処理効率を向上でき、被処理体の構成成分の変性をより抑制できる。さらに、処理した被処理体から処理材10を分離する工程が不要でそのまま被処理体を利用でき、容易に被処理体を処理できるとともに、被処理体を連続的に流通させて処理することもでき、被処理体の処理効率を向上できる。また、容器2の処理室7の容積を変更して充填する処理材10の量を変更することにより、被処理体の処理能力も容易に変更でき、汎用性も向上できる。

そして、処理室7と流出管5との間に処理材10が流通不可能なフィルタ一体9を配設する。このため、

処理した被処理体から処理材10を分離する工程が不要で、処理材10に接触させた被処理体のみを流出させる構成が容易に得られる。

また、容器2を透光性を有する部材にて形成し、  
5 容器2の外側に配設した光源15にて容器2を介して光を照射する構成とする。このため、容器2の形状を簡略化できるとともに、光源15の保守管理や容器2の洗浄などの保守管理が容易にできる。

なお、上記実施の形態において、有害物質3としてウイルスであるHIVを対象として実験したが、  
10 表2に示すように、多くのウイルスは、感染において、その標的細胞に特異的な結合性を示し、かつアミノ基を有した蛋白質の受容体となる保持物質13および特異的に抗原性を有し、この抗原性に対する特異的な抗体が存在し、この抗体に対して特異的に抗原性を示す蛋白質の保持物質が存在するいずれのウイルスを対象とすることができる。

また、細菌、毒素は特異的に抗原性を有し、この抗原性に対する特異的な抗体が存在し、この抗体に対して特異的に抗原性を示す蛋白質の保持物質13が存在するいずれの細菌、毒素を対象とすることができる。

すなわち、このようなウイルス、細菌および毒素では、光触媒機能を有した基体11に所定の保持物質25 13を架橋分子12により容易に保持でき、光触媒機能

に特定の有害物質3の選択保持能を付与することができるものである。

そして、保持物質13としては、蛋白質に限らず架橋分子12の末端のアルデヒド基に結合するアミノ基を有するいずれの保持物質13でも適用できる。なお、蛋白質であればアミノ基を有するため、特異的な結合性もしくは、抗原性を有する構成蛋白を有したウイルス、細菌および毒素を対象とすれば、この構成蛋白を選択的に保持する受容体もしくは抗体も蛋白質であり、比較的に保持物質13を容易に調製できる。  
10

また、光触媒機能を有する遷移金属酸化物として酸化チタンを用いたが、酸化チタンに限らず、光照射により強い酸化力を示すいずれの遷移金属酸化物でもできる。なお、上述したように、酸化チタンによる光触媒機能は極めて強い酸化力を示すとともに酸化チタンは安定性が高く、さらには常温空気存在化で表面に架橋分子12が結合するための水酸基を有することから、酸化チタンが好ましい。なお、他の遷移金属酸化物を用いる場合や表面に水酸基があまり存在しない酸化チタンを用いる場合には、例えば酸により処理して表面に水酸基を形成させてから架橋分子12を結合形成する。  
15  
20

さらに、架橋部としては、アルミアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒドを用いて架橋分子12を形成したものに限らず、保持物質13を基体11

の表面に保持させるいずれの構成でもよい。なお、上述したように、アルミアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒドを用いて架橋分子12を形成して保持物質13を結合させる構成では、架橋分子12に反応性が比較的高い二重結合を有した不飽和状態であることから、二重結合を還元して飽和状態とし、反応性を低下させて安定化することが好ましい。すなわち、安定して保持した保持物質13にて有害物質3を基体11に保持させておくことにより、光触媒機能による不活性化する処理効率が向上するためである。

また、架橋部として、保持物質13のアミノ基が結合するアルデヒド基を末端に有した構成について説明したが、例えば保持物質13の末端の炭素が結合する構成としてもよい。すなわち、有機性の保持物質13の有害物質3を特異的に吸着などにて保持する構成蛋白から遠い位置の構成蛋白である末端の炭素を架橋部と結合させることにより、確実に安定して有害物質3を保持することができ、有害物質3を不活性化する処理効率が向上するものと考えられる。

そして、処理する被処理体に混入する有害物質3が複数存在する場合には、例えばそれぞれに対応する保持物質13、13を基体11に保持したり、複数の容器2、2を直列状に接続し、これら容器2、2内にそれぞれ異なる特定の有害物質3に対応する保持物

質13を保持した処理材10を収容して処理すればよい。

さらに、被処理体を処理材10に接触しつつ光を照射して保持した有害物質3を不活性化する連続処理に限らず、光を照射することなく被処理体を処理材5 10と接触させて有害物質3を保持物質13に保持し、被処理体の処理材10との接触を終了させてから光を照射してあらかじめ保持して捕捉した有害物質3を不活性化する間欠処理でもできる。なお、間欠処理により、被処理体の構成成分が光触媒機能により変10 性することを確実に防止できるとともに、分解された有害物質3の一部の構成成分が剥離などして被処理体に再び混入することも確実に防止できる。

そして、保持物質13を遷移金属酸化物に結合したが、例えばガラスビーズなどの基体11の表面に遷移15 金属酸化物を設けるとともに、基体11の表面に保持物質13を結合してもよい。

さらに、遷移金属酸化物と保持物質13とは架橋分子12による結合に限らず、架橋分子12を用いない吸着などいずれの状態で連結してもよく、架橋分子1220 の一部のみに保持物質13を設ける構成としてもよく、架橋分子12に異なる保持物質13を結合するなどしてもよい。

また、遷移金属酸化物に結合する保持物質13を被処理体の構成成分が遷移金属酸化物に接触できない25 密な状態で架橋分子12や保持物質13を設けて遷移金

属酸化物を覆うなどしてもよい。この構成でも、同様に被処理体が遷移金属酸化物に接触しない構成となつて、確実に被処理体の構成成分の変性を防止できる。

5 また、処理装置本体1としては、容器2に処理材10を充填する構成に限らず、いずれの構成、例えば容器2を外管および内管を有した二重管構造として、外管および内管内に処理室7を区画するとともに内管内に光源15を配設して効率よく光源15からの光が10 遷移金属酸化物に照射できる構成としたり、第7図に示す構成、第8図に示す構成、第9図に示す構成および第10図に示す構成などとしてもよい。

すなわち、第7図に示す実施の形態の処理装置本体21は、第1図ないし第6図に示す実施の形態の容器2の代わりに、透光性を有する材料にて略管状あるいは略筒状に形成され、処理材22を充填する処理室7が区画形成された容器23を用いたものである。この容器23の処理室7は、両端に粒状の処理材22が流通不可能で被処理体が流通可能なフィルタ一体9がそれぞれ設けられ、これらフィルタ一体9、9間に区画形成される。さらに、処理材22は、略球粒状で透光性を有した例えばガラスビーズを基材11として利用し、この基材11の表面の少なくとも一部に二酸化チタンなどの遷移金属酸化物を層状に設け、この基材11の表面に設けた遷移金属酸化物に架橋分子

12を介して保持物質13を保持したものである。

そして、容器23の一端側から被処理体を流入させるとともに光源15から紫外線を処理材22に照射して処理する。この処理の際、第1図ないし第6図に示す実施の形態と同様に、被処理体中に混入する処理対象となる特定の有害物質3があらかじめ特定の有害物質3の特異的な抗原に対する特異的な結合性を示す保持物質13に選択的に保持されるとともに照射された紫外線による光触媒機能により、有害物質3を不活性化する。  
5  
10

このように、第7図に示す実施の形態では、略管状の容器23を用いることにより、連続的に被処理体を流通させて混入する有害物質3を不活性化することができる。そして、例えば人工透析のように被処理体を血液として体外循環させて血液の構成成分の変性を抑制しつつ血液中の有害物質3を選択的に不活性化させることができ、有害物質3で汚染されていない血液製剤などの被処理体の生産性や血液製剤や血液などの被処理体を利用する治療性を向上できる。  
15  
20

さらに、基体11を透光性を有する材料にて形成した。このため、光源15からの光が基体11自体に遮蔽されることを防止して、効率よく遷移金属酸化物に光を照射でき、遷移金属酸化物の光触媒機能が向上して有害物質3を不活性化する処理効率を向上でき  
25

る。

また、第1図ないし第6図に示す実施の形態と同様に、処理した被処理体から処理材22を分離する工程が不要で処理材10に接触させた被処理体のみを5流出させる構成を容易に得ることができる。

そして、実験例4でも明らかとなつたように、二酸化チタンを設ける表面積を大きくでき、さらなる有害物質の処理効率を向上できる。

なお、処理能力を向上するために、容器23を光源10 15の回りで螺旋状に形成したり、蛇腹状に屈曲して平面状に形成するなどして、光源15からの光が照射される領域で被処理体の流過する距離が長くなるようになるとよい。

また、第8図に示す実施の形態の処理装置本体31 15は、第7図に示す実施の形態の容器23自体に、光触媒機能および有害物質3の選択保持能を設けたものである。

すなわち、処理装置本体31は、透光性を有する材料にて略管状あるいは略筒状に形成された基体32の20内面の略全域に二酸化チタンなどの遷移金属酸化物を層状に形成する。そして、この遷移金属酸化物に架橋分子12を介して保持物質13を保持し、有害物質3の処理材33を形成する。そして、処理装置本体31は、処理材33の軸方向に略長手状に光を照光する光源15を配設し、処理材33内に被処理体を流通させて25

処理する。

この第8図に示す実施の形態によれば、第7図に示す実施の形態と同様に、連続的に被処理体を流通させて混入する有害物質3を不活性化することができ、例えば人工透析のように被処理体を血液として体外循環させて血液の構成成分の変性を抑制しつつ血液中の有害物質3を選択的に不活性化させることができ容易にでき、有害物質3で汚染されていない血液製剤などの被処理体の生産性や血液製剤や血液などの被処理体を利用する治療性を向上できる。

さらに、上記第1図ないし第6図に示す実施の形態および第7図に示す実施の形態と同様に、処理した被処理体から処理材22を分離する工程が不要で処理材10に接触させた被処理体のみを流出させる構成が容易に得られる。

また、実験例3のように、容器自体が処理材33となるので、製造性が容易で軽量小型化が容易にできるとともに、容器の形状をチューブ状などの異形状とすることもでき、汎用性を向上できる。

なお、この第8図に示す実施の形態も、第7図に示す実施の形態と同様に、基体32を光源15の回りで螺旋状に形成したり、蛇腹状に屈曲して平面状に形成するなどして、光源15からの光が照射される領域で被処理体の通過する距離が長くなるようにして、処理能力を向上することができる。

また、第9図に示す実施の形態の処理装置本体41は、多孔質の基体42を用いたものである。

すなわち、処理装置本体41は、被処理体が流通可能な連続気孔である連通孔を複数有した多孔質部材5にて形成した矩形状の基体42を有している。この基体42は、周面である4面には連通孔が開口せず被処理体が流通しないように形成されている。

この基体42は、例えば三次元網目構造を有したセラミックス多孔体の表面にセラミックス粒子が複数10一体に設けられて表面凹凸に形成されている。そして、この基体42の凹凸の表面、すなわちセラミックス多孔体およびセラミックス粒子の表面を被覆するように酸化チタンなどの光触媒機能を有した遷移金属酸化物を主成分とした光触媒層が一体に設けられ15ている。この光触媒層の遷移金属酸化物に架橋分子12を介して保持物質13が保持され、処理材43が形成されている。

ここで、セラミックス粒子としては、平均粒径が1μm以上100μm以下、例えば平均粒径が22μmの酸化アルミニウムであるアルミナ粒子などが用いられる。なお、セラミックス粒子の平均粒径が1μmより細かくなるとセラミックス多孔体の表面の凹凸性が不十分となって光触媒の担持力が低下し、安定した光触媒の被膜形成が得られなくなるおそれ25がある。一方、セラミックス粒子の平均粒径が10

0  $\mu\text{m}$  より粗くなるとセラミックス多孔体の表面に安定して担持されなくなり、セラミックス粒子が脱落して安定して光触媒の被膜が形成できなくなるとともに、セラミックス多孔体の内部まで進入しにくくなり内部まで略均一に担持されなくなつて略均一な光触媒の被膜が得られなくなるおそれがある。このため、セラミックス多孔体に担持するセラミックス粒子の平均粒径を 1  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下にすることが好ましい。

また、セラミックス多孔体は、三次元網目構造を構成する骨格筋の直径が例えば 100  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下で形成されている。そして、セラミックス多孔体を構成する骨格筋が直径 100  $\mu\text{m}$  より細くなると、光触媒フィルターの十分な強度が得られなくなり、製造性が低下するおそれがある。一方、セラミックス多孔体を構成する骨格筋が直径 100  $\mu\text{m}$  より太くなると、セラミックス多孔体の内部まで光が照射されなくなり、光触媒による光触媒作用が低減して、効率よく高度に排気風を浄化処理出来なくなるおそれがある。このため、セラミックス多孔体を構成する骨格筋の直径を 100  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。

さらに、処理材 43 は、空隙率が 65 % 以上 95 % 以下、嵩密度が 0.15 g / cm<sup>3</sup> 以上 0.60 g / cm<sup>3</sup> 以下およびセル数が 10 個 / 25 mm 以上 30

## 45

個／25mmの3つの条件のうちの少なくともいずれか1つの条件を満たすように形成されている。

そして、処理材43の空隙率が65%より小さいと、液体や気体の形態を探る被処理体の流通の際の圧力損失が増大するとともに光源15からの光が内部まで到達する量が減少し、さらに被処理体との接触割合が低下して有害物質3の効率的な捕捉が低下するおそれがある。一方、処理材43の空隙率が95%より大きくなると、強度が低下して、製造性および取扱性が低下するおそれがある。このため、処理材43の空隙率を65%以上95%以下とすることが好ましい。

さらに、処理材43の嵩密度が0.15g/cm<sup>3</sup>より小さくなると、強度が低下して、製造性および取扱性が低下するおそれがある。一方、処理材43の嵩密度が0.60g/cm<sup>3</sup>より大きくなると、被処理体の流通の際の圧力損失が増大し、内部まで到達する光量が減少し、被処理体との接触割合が低下して有害物質3の効率的な捕捉が低下するおそれがあるとともに、質量が増大して製造性および取扱性の向上が図りにくく、強固に設置できる構造が必要となり、施工性が低下するおそれがある。このため、処理材43の嵩密度を0.15g/cm<sup>3</sup>以上0.60g/cm<sup>3</sup>以下とする。

そしてさらに、処理材43のセル数が10個／25

m m 、 すなわち直線 2 5 m m 上に位置するセル数が 1 0 個より少なくなると、被処理体の流通の際の圧力損失が増大し、内部まで到達する光量が減少し、被処理体との接触割合が低下して有害物質 3 の効率的な捕捉が低下するおそれがある。一方、処理材 43 のセル数が 3 0 個 / 2 5 m m 、 すなわち直線 2 5 m m 上に位置するセル数が 3 0 個より多くなると、強度が低下して、製造性および取扱性が低下するおそれがある。このため、処理材 43 のセル数を 1 0 個 / 10 2 5 m m 以上 3 0 個 / 2 5 m m 以下とすることが好ましい。

そして、処理材 43 は、上記各種条件を満足することにより、厚さ寸法 5 m m における光透過率が 10 % 以上 50 % 以下となる。

15 この処理材 43 の基体 42 の製造に際しては、例えばアルミナ微粉末や酸化珪素である珪砂微粉末などのシリカ微粉末あるいはムライト微粉末などのセラミックス微粉末と、デキストリンやメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどの有機系や粘土あるいは珪酸ナトリウムなどの無機系の結合材であるバインダとを適宜水を加えて攪拌混合し、スラリを調製する。そして、例えば発泡ウレタン樹脂などの三次元網目構造を有する有機多孔体にスラリを浸漬などにより含浸させて付着する。

25 次に、スラリが乾燥する前のスラリにて濡れた状

態の有機多孔体に、アルミナ粒子やシリカ粒子あるいはムライト粒子などのセラミックス粒子を例えば有機多孔体に振動を加えつつ振り掛けて、表面にセラミックス粒子を付着させる。この後、スラリを乾燥させ、焼成して有機多孔体を焼失し、スラリを構成するセラミックス微粉末とセラミックス粒子とを一体に焼結し、セラミックス微粉末の焼結にて形成されるセラミックス多孔体の表面に一体にセラミックス粒子を保持させる。

さらに、このセラミックス粒子を表面に保持して表面が凹凸状となるセラミックス多孔体を、例えば酸化チタン微粉末を主成分とし有機系あるいは無機系のバインダを含有したスラリに例えば浸漬するなどして付着させる。この後、乾燥し焼成して酸化チタンをセラミックス多孔体の表面に被膜状に焼き付け、光触媒層を形成して基体42を形成する。

そして、この処理材43に被処理体を流通させて処理する際、被処理体は三次元構造間である連通気孔である連通孔のセル内を縫うように非直線上に流過して縮流や流過方向の変換などの乱流が頻繁に繰り返される。そして、被処理体に混入する有害物質3と処理材43の保持物質13との接触効率が向上し、有害物質3が保持物質13に効率よく保持される。さらに、光触媒機能により保持された有害物質3は分解されて不活性化される。

このように、上記第9図に示す実施の形態の多孔質の処理材43を用いる構成によれば、被処理体と保持物質13との接触効率が向上し、被処理体を流過させつつ処理する構成が容易に得られ、有害物質3を  
5 不活性化する処理効率を向上できる。

さらに、上記第1図ないし第6図に示す実施の形態、第7図に示す実施の形態および第8図に示す実施の形態と同様に、処理した被処理体から処理材22を分離する工程が不要で、処理材10に接触させた被  
10 処理体のみを流出させる構成を容易に得ることができる。

また、第10図に示す実施の形態の処理装置本体51は、複数の処理室7, 7を設けたものである。

すなわち、処理装置本体51は、図示しない光源からの光を導光する導光板を基体52に用いる。そして、この基体52の表面に、二酸化チタンなどの光触媒機能を有する遷移金属酸化物を層状に設ける。さらに、この遷移金属酸化物に架橋分子12を介して保持物質13を保持し、処理材53を複数形成する。これら処理  
20 材53は、処理室7を区画する所定の間隙を介して複数平行に配設されている。

この図10に示す実施の形態によれば、複数の処理室7, 7により有害物質3を不活性化する処理効率が向上する。

25 また、導光板を用いるため、複数の処理室7, 7

を設けても内側に位置する処理室7に臨む遷移金属酸化物に光を照射可能で、処理効率を向上させるために複数の処理室7, 7を設ける構成を容易に得ることができる。

5 さらに、例えば異なる種類の有害物質3が混入する場合でも、各処理室に臨む面に保持する保持物質13をそれぞれ有害物質3に対向する異なる種類のものを保持させればよく、例えば複数の処理装置を直列状に接続する必要がなく、小型化が容易に図れる。

10 本発明によれば、被処理体中の特定の有害物質を保持物質に特異的に保持し、遷移金属酸化物の光触媒機能により保持した有害物質を不活性化するため、被処理体の構成成分が光触媒機能にて変性されることを抑制しつつ特定の有害物質が効率よく不活性化<sup>15</sup>でき、有害物質を不活性化する処理効率を向上できる。

### 産業上の利用の可能性

本発明の有害物質の処理材、有害物質の処理方法<sup>20</sup>およびその装置は、例えば、血液中や血液製剤中に含まれる生物学的に危険性のあるウイルスや病原性細菌などの生物、毒素など特定の有害物質を不活性化して除去することに利用できる。

50

(表1)

&lt;細菌&gt;

抗原	部位	抗体
O 抗原	外膜	O 抗体
K 抗原	荚膜	K 抗体
H 抗原	鞭毛	H 抗体

(表2)

ウィルス	受容体	疾患
ヘルペスウイルス科 単純ヘルペス	神経細胞表面抗原	脳炎
ヘパドナウイルス科 B型肝炎ウイルス	肝細胞表面抗原	肝炎、肝癌
ピコルナウイルス科 ボリオウイルス	神経細胞表面抗原	脳、脊髄炎
トガウイルス科 アルファウイルス	神経細胞表面抗原	脳炎
フラビウイルス科 黄熱ウイルス C型肝炎ウイルス	肝細胞表面抗原 肝細胞表面抗原	急性肝不全(壊死)、出血 肝炎、肝癌
ラブドウイルス科 狂犬病ウイルス	神経細胞表面抗原	脳、脊髄炎
フィロウイルス科 マールブルグウイルス エボラウイルス	肝細胞表面抗原 肝細胞表面抗原	急性肝不全(壊死)、出血 急性肝不全(壊死)、出血
アレナウイルス科 ラッサ熱ウイルス	肺、肝、神経細胞表面抗原	間質性肺炎、肝炎、脳炎、出血
ブニアウイルス科 クリミアコンゴ出血熱 腎症候性出血熱	肺、肝、腎細胞表面抗原 肺、肝、腎細胞表面抗原	肺炎、肝炎、腎炎、出血 肺炎、肝炎、腎炎、出血
レトロウイルス科 ヒト免疫不全ウイルス(HIV)	T細胞表面 CD 4抗原	後天性免疫不全

(表3)

&lt;毒素&gt;

毒名	産生菌	疾患	抗体
エンドキシン	グラム陰性菌共通	エンドトキシンショック 播種性血管内凝固	抗エンドトキシン抗体
ペロトキシン	大腸菌O-157	腸管出血、 溶血性尿毒症症候群	抗ペロトキシン抗体
アルファトキシン	黄色ブドウ球菌	皮膚壞死、溶血	抗アルファトキシン抗体
リュウコシジン	黄色ブドウ球菌	白血球破壊	抗リュウコシジン抗体
エンテロトキシン (SEA, SEB)	黄色ブドウ球菌	食中毒 アトピー性皮膚炎に関与	抗SEA抗体 抗SEB抗体
皮膚剥脱毒素	黄色ブドウ球菌	熱傷性皮膚剥脱症候群	抗皮膚剥脱毒抗体
毒素性ショック症候群毒素 (TSS)	黄色ブドウ球菌	ショック	抗TSS抗体
連鎖球菌性毒素性ショック 症候群毒素 (STSS)	A群連鎖球菌	ショック	抗STTS抗体
ボツリヌス産生毒素	ボツリヌス菌	弛緩性麻痺	抗ボツリヌス毒 (A-G) 抗体
テタノスパミン	破傷風菌	痙攣性麻痺	抗テタノスパミン抗体
ジフテリア毒素	ジフテリア菌	心臓麻痺、 末梢血管運動神経麻痺	抗ジフテリア毒 (A, B) 抗体

(表4)

## H I V不活化率

TiO <sub>2</sub> 濃度 〔質量%〕	〔%〕
1	88±8
0.5	94±4
0.25	100
0.125	92±5
0.0625	85±15
0	0

5 4

(表 5 )

UV照射時間 min

TiO <sub>2</sub> +CD <sub>4</sub>	UV	0	10	20	30	40	50	60
+	+	420	280	110	0	0	0	0
+	-	410	360	350	340	340	340	330
-	+	420	350	320	310	300	290	270
-	-	420	410	410	410	400	400	400

感染細胞数( /well)

注) + : あり  
- : なし

(表 6 )

UV照射時間 min

TiO <sub>2</sub> +CD <sub>4</sub>	UV	0	10	20	30	40	50	60
+	+	370	210	40	0	0	0	0
+	-	390	310	310	300	300	300	300
-	+	380	340	320	300	290	290	270
-	-	400	390	390	390	390	390	390

感染細胞数( /well)

注) + : あり  
- : なし

## 請求の範囲

1. 液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を採る被処理体に混入または混入するおそれのある特定の有害物質のみを保持する特異性を有した保持物質と、

この保持物質にて保持した前記有害物質を光触媒機能により不活性化する遷移金属酸化物と  
を具備したことを特徴とした有害物質の処理材。

10 2. 保持物質は、遷移金属酸化物に設けられた  
ことを特徴とした請求項1記載の有害物質の処理  
材。

3. 遷移金属酸化物を少なくとも表面の一部に設ける基体を具備した

15 ことを特徴とした請求項1または2記載の有害物質の処理材。

4. 基体は、透光性部材にて形成された  
ことを特徴とした請求項3記載の有害物質の処理  
材。

20 5. 保持物質は、アミノ基を有し、  
末端に前記アミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部を具備した  
ことを特徴とした請求項1ないし4いずれかに記載の有害物質の処理材。

25 6. 保持物質は、蛋白質で、

末端に蛋白質を構成するアミノ基と結合するアルデヒド基を有し遷移金属酸化物に結合する架橋部を具備した

ことを特徴とした請求項 1ないし 4いずれかに記載の有害物質の処理材。

7. 架橋部は、アミノアルキルエトキシシランが遷移金属酸化物に結合され、この結合されたアミノアルキルエトキシシランのアミノ基にグルタルアルデヒドが結合されて形成された

10. ことを特徴とした請求項 5または 6 記載の有害物質の処理材。

8. 架橋部は、保持物質が結合された後にアミノアルキルエトキシシランおよびグルタルアルデヒド間の結合および前記グルタルアルデヒドおよび前記保持物質間の結合の二重結合が還元されて形成された

ことを特徴とした請求項 7 記載の有害物質の処理材。

9. 遷移金属酸化物は、表面に架橋部が結合する水酸基を有した

20 ことを特徴とした請求項 5ないし 8いずれかに記載の有害物質の処理材。

10. 遷移金属酸化物は、被処理体が接触不可能に設けられた

25 ことを特徴とした請求項 1ないし 9いずれかに記載の有害物質の処理材。

11. 保持物質は、遷移金属酸化物を覆うことを特徴とした請求項1ないし10いずれかに記載の有害物質の処理材。

12. 液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を探る被処理体に混入または混入するおそれのある特定の有害物質のみを保持する有害物質の選択保持能と、前記保持した有害物質を不活性化する光触媒機能とを備えた

ことを特徴とした有害物質の処理材。

13. 粉粒状に形成された

ことを特徴とした請求項1ないし12いずれかに記載の有害物質の処理材。

14. 内周面に被処理体が流通可能な筒状に形成された

15. ことを特徴とした請求項1ないし12いずれかに記載の有害物質の処理材。

16. 被処理体が流通可能な連通気孔を複数有した多孔質に形成された

20 ことを特徴とした請求項1ないし14いずれかに記載の有害物質の処理材。

17. 有害物質は、細菌、ウィルスおよび毒素のうちのいずれか1つで特異的な抗原性を示す構成蛋白を有した

25 ことを特徴とした請求項1ないし15いずれかに記載の有害物質の処理材。

17. 遷移金属酸化物は、酸化チタンである

ことを特徴とした請求項1ないし16いずれかに記載の有害物質の処理材。

18. 請求項1ないし17いずれかに記載の有害物質の処理材と、

この有害物質の処理材の遷移金属酸化物に光を照射する光源と

を具備したことを特徴とした有害物質の処理装置。

19. 有害物質の処理材は粉粒状に形成され、前記有害物質の処理材を収容し、被処理体が流入する流入口および前記有害物質の処理材が流通不可能で前記被処理体が流通可能な流出口を有した容器を具備したことを特徴とする請求項18記載の有害物質の処理装置。

20. 光源は、可視光から紫外線までの波長領域の光を照射する

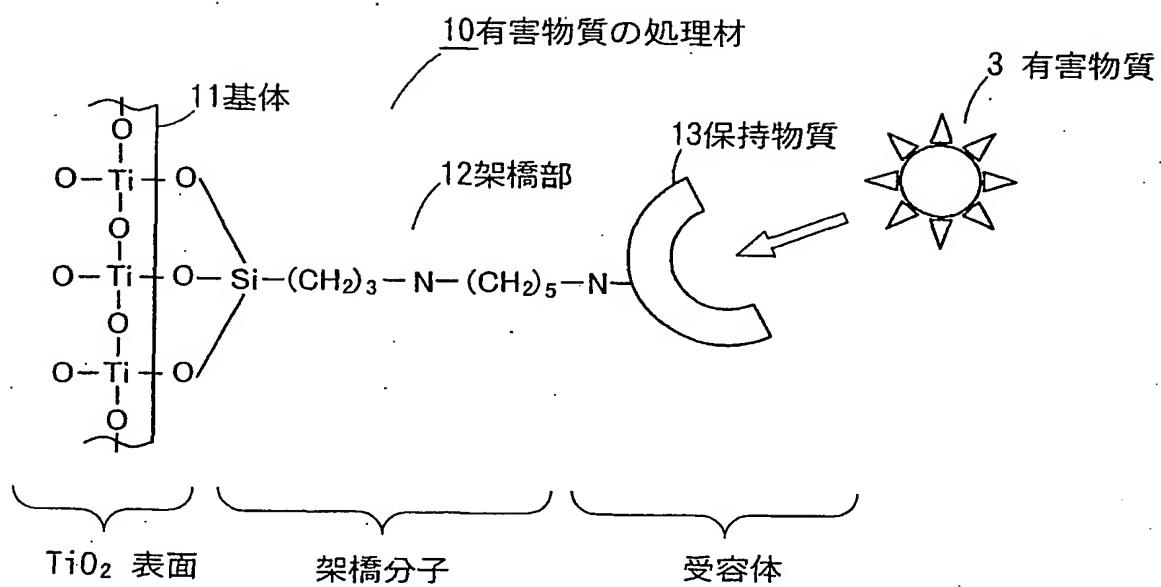
ことを特徴とした請求項18または19記載の有害物質の処理装置。

21. 特定の有害物質のみを保持する特異性を有した保持物質とこの保持物質にて保持した前記有害物質を不活性化する光触媒機能を有した遷移金属酸化物とを有した有害物質の処理材に、液相および気相の少なくともいずれか1つの形態を採り前記有害物質が混入または混入するおそれのある被処理体を接触させ、

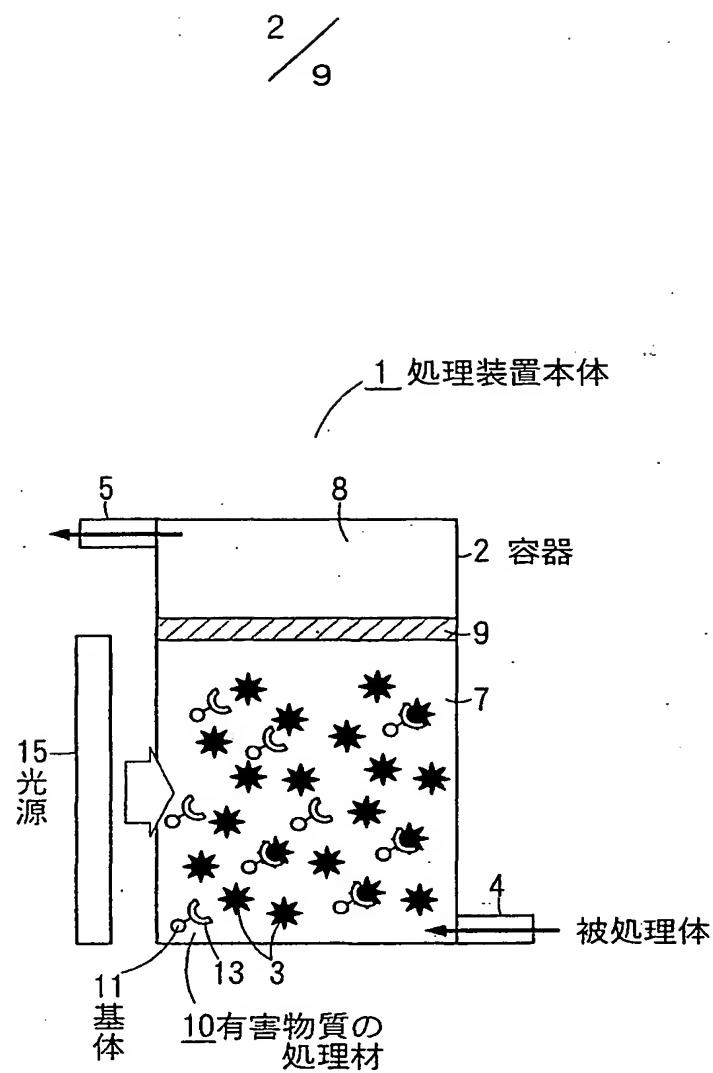
前記遷移金属酸化物に光を照射する  
ことを特徴とする有害物質の処理方法。

22. 光は、被処理体が所定時間接触された後の有  
害物質の処理材に照射する

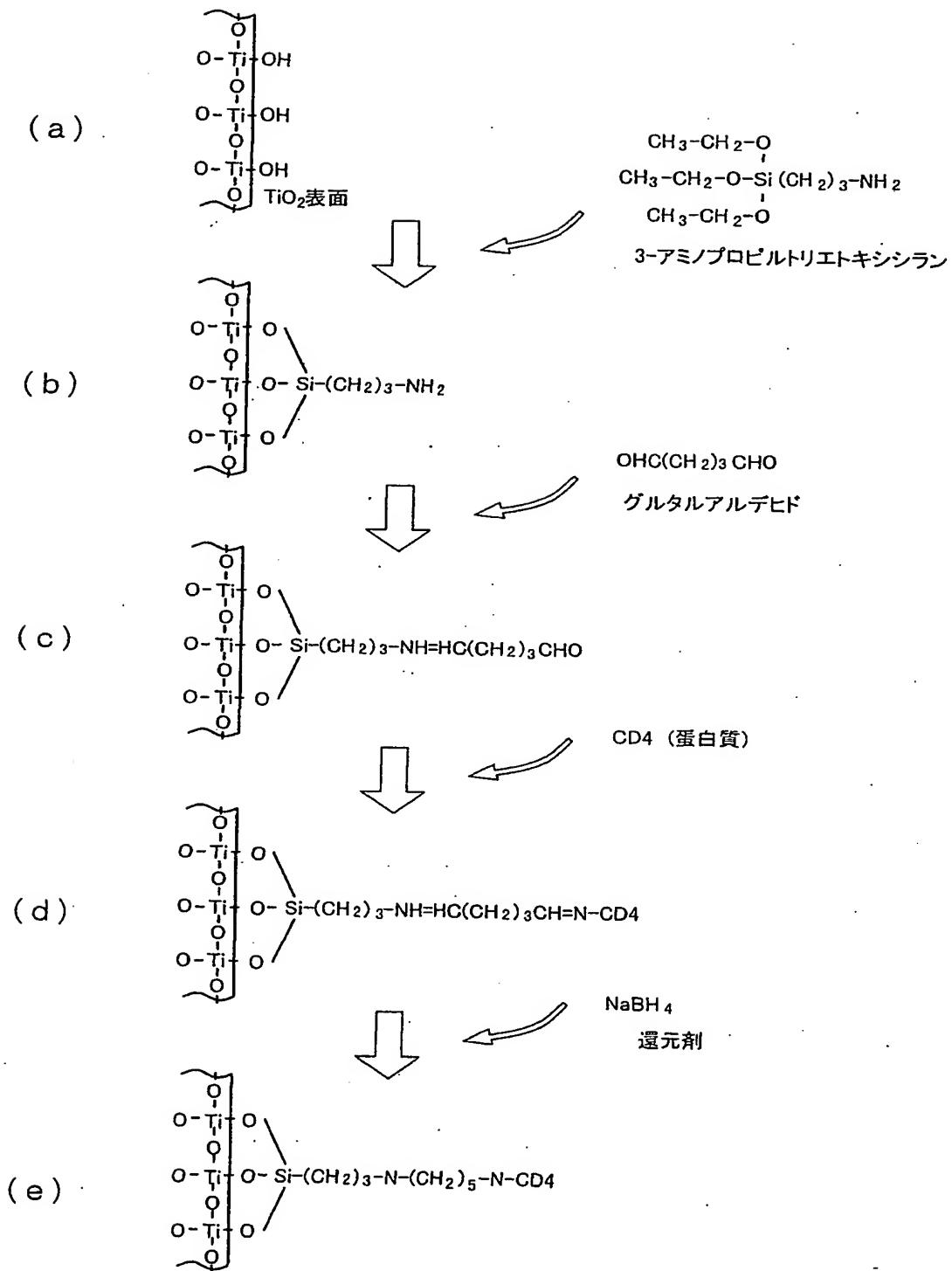
5 ことを特徴とする請求項 21 記載の有害物質の処  
理方法。

1  
9

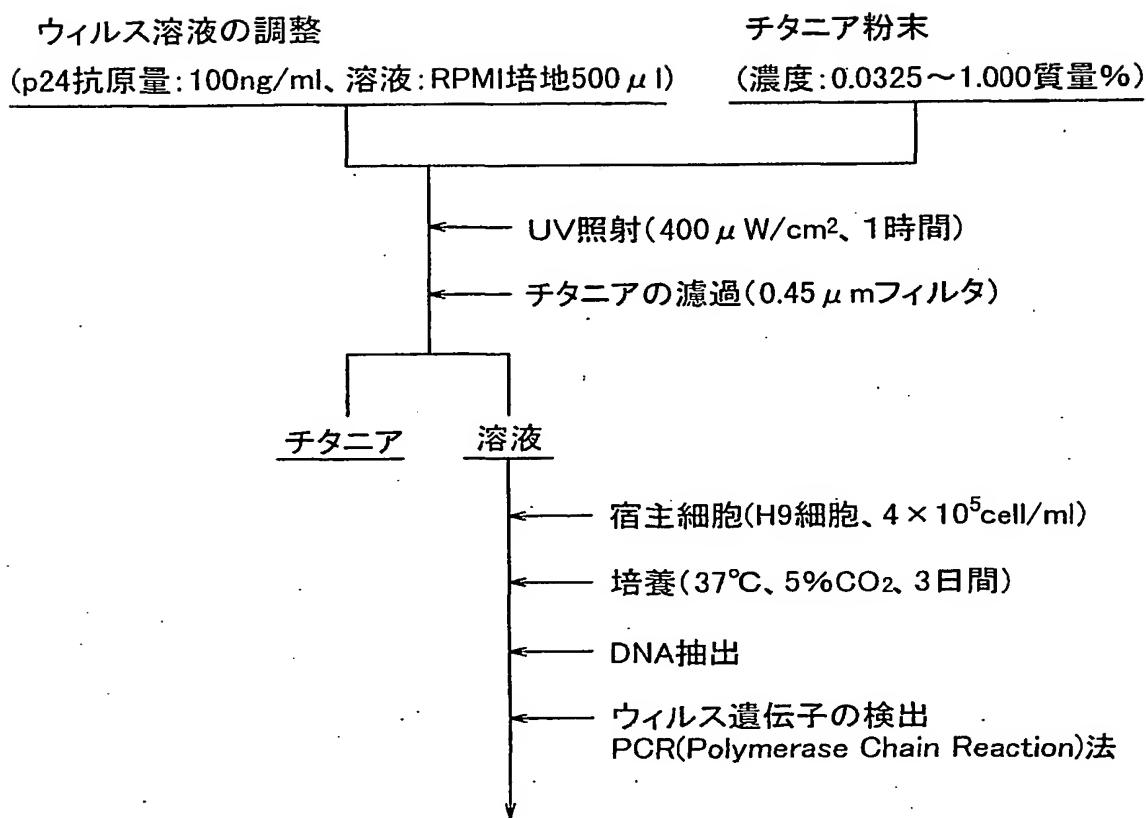
第1図



第 2 図

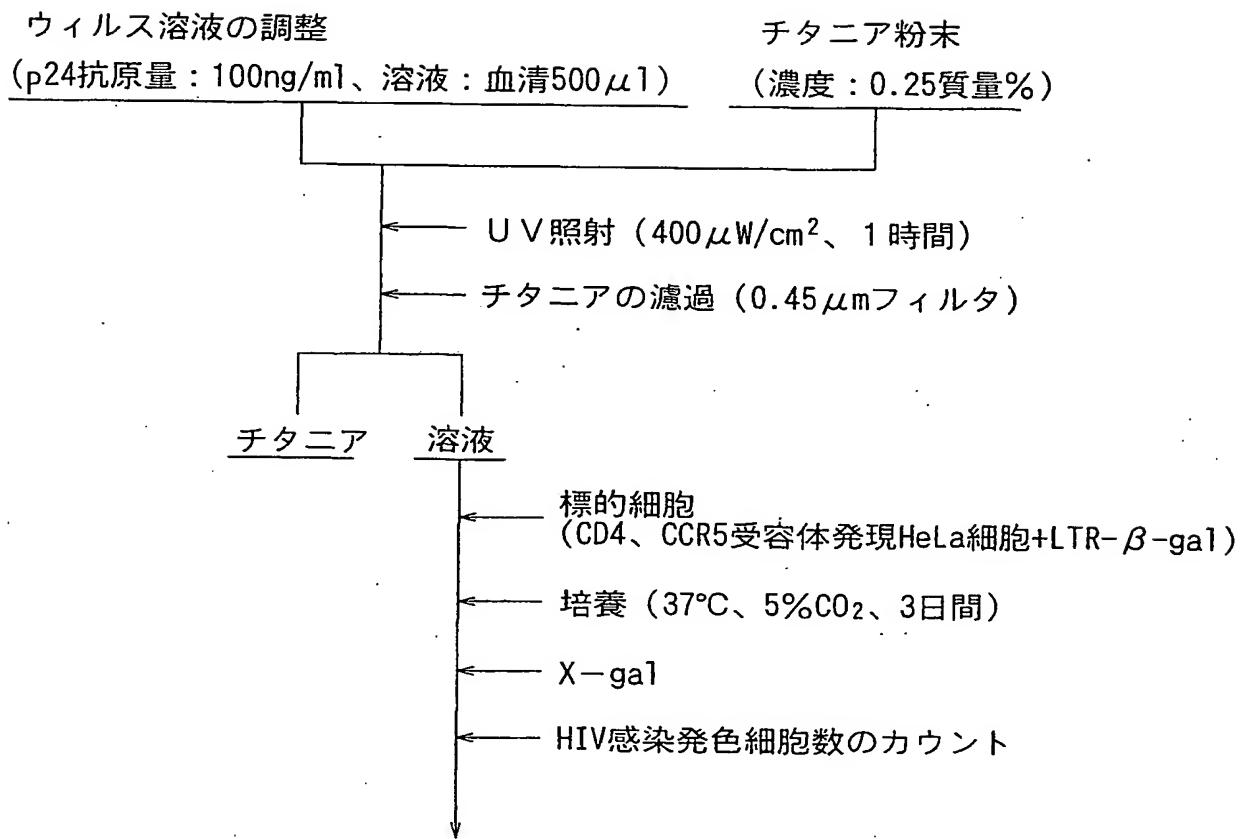
3  
9

第 3 図

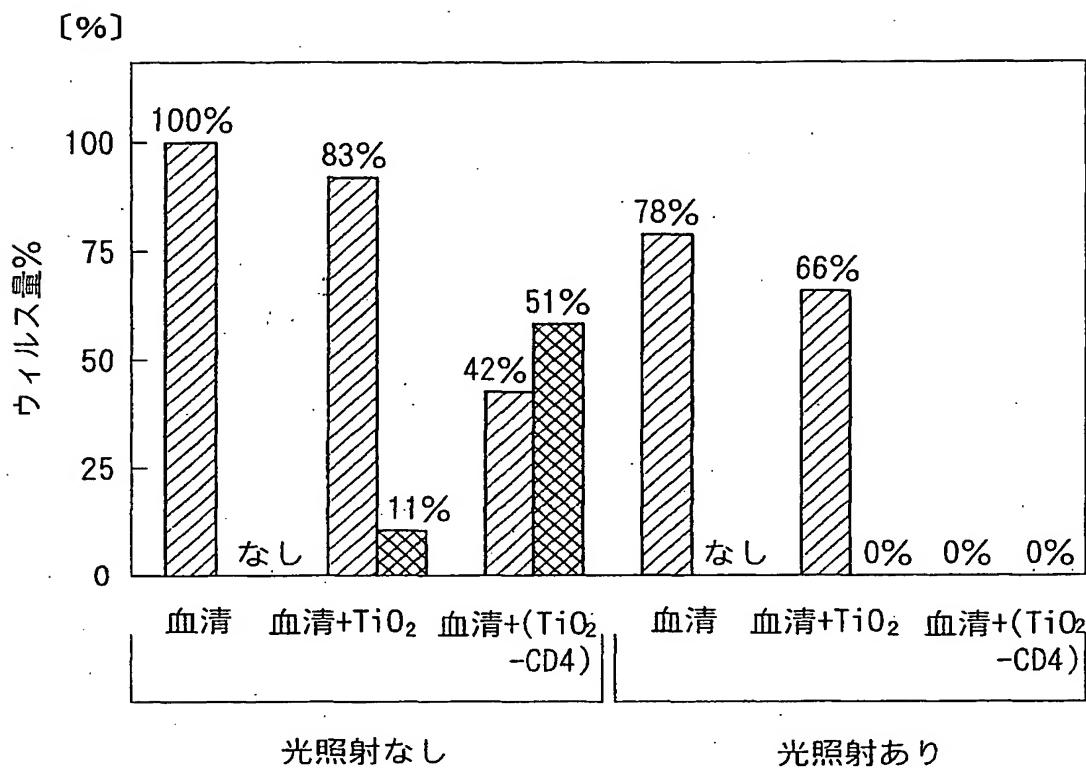
4  
9

第 4 図

5  
/ 9

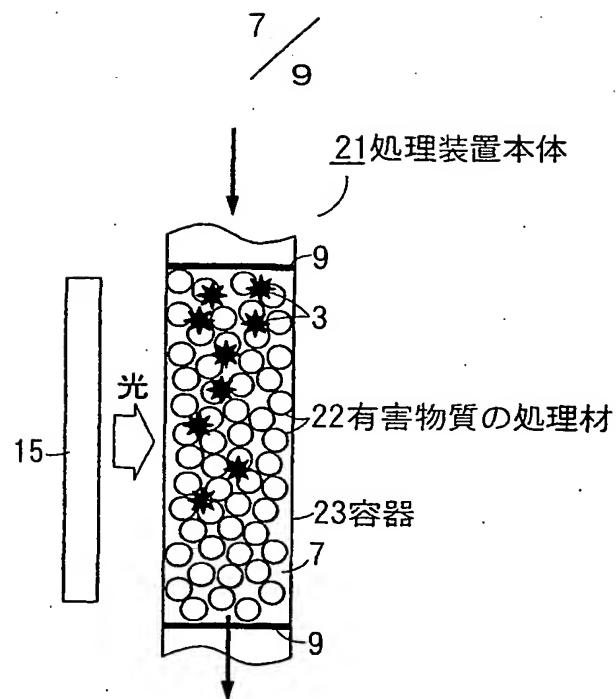


第 5 図

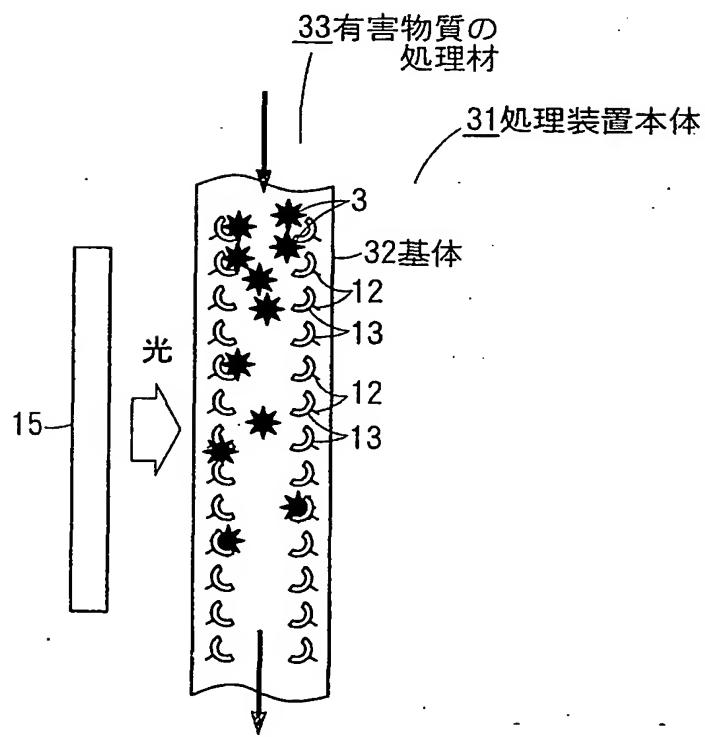
6  
9

注:      : 溶液中のウィルス量%  
              : TiO<sub>2</sub>表面のウィルス量%

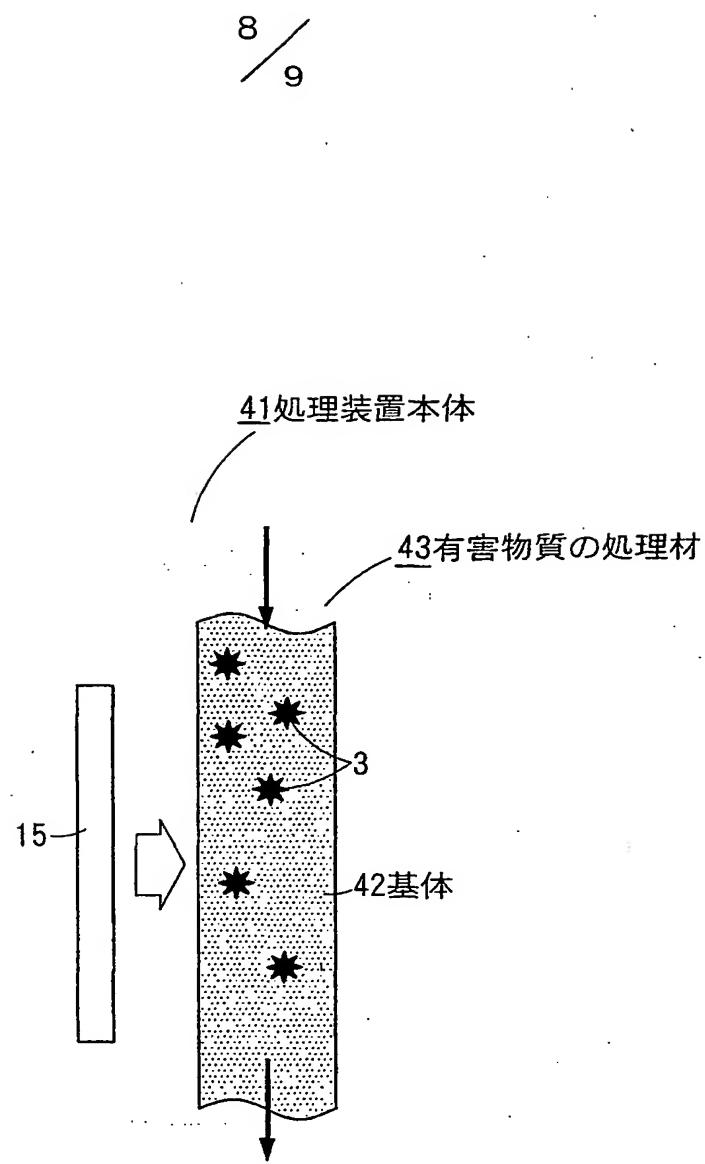
第 6 図



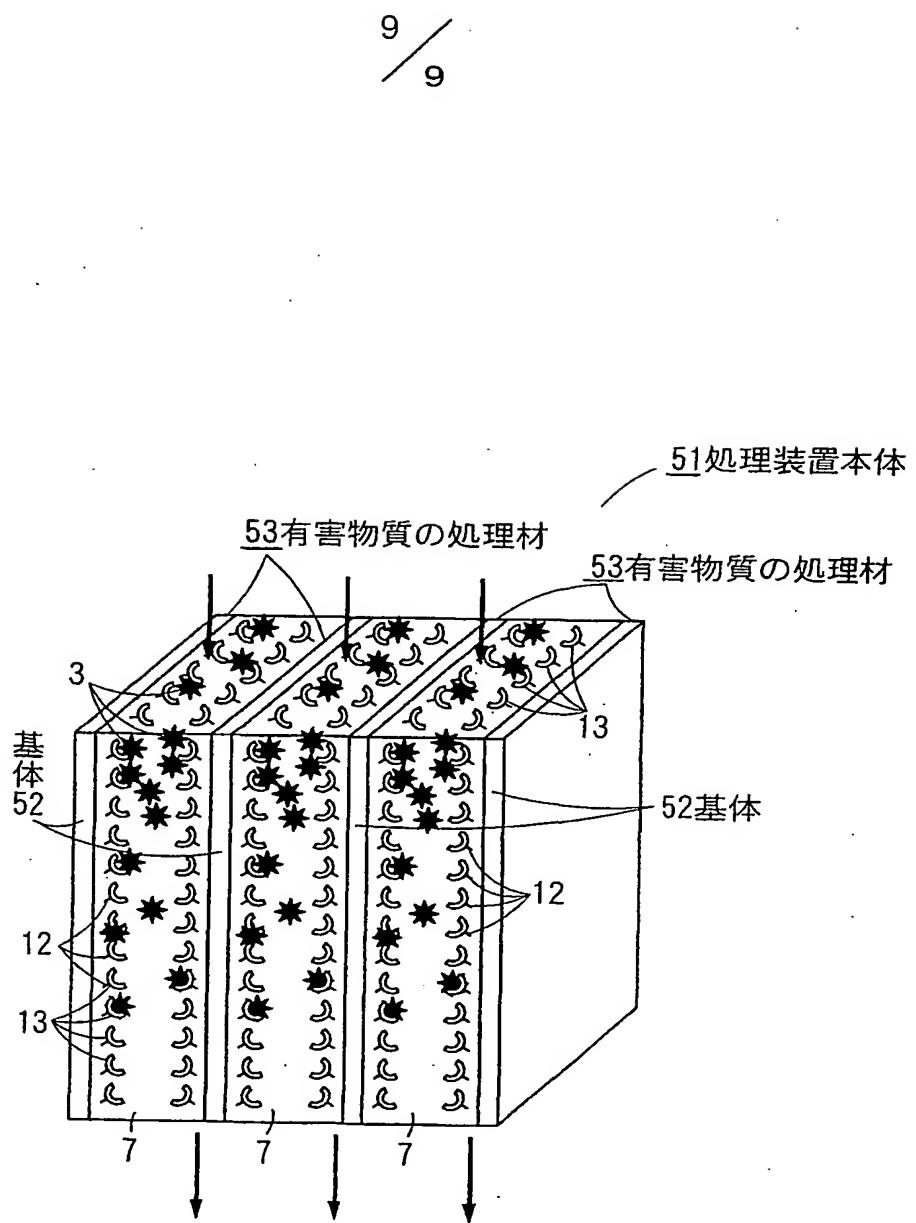
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> A61L 2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> A61L 2/16, 9/01, B01J 35/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-84361 A (Toshiya WATABE), 28 March, 2000 (28.03.00), Full text; all drawings	1-3, 12, 20-22
Y	Full text; all drawings & JP 11-342316 A	4-11, 13-19
Y	JP 6-254139 A (Shinshu Ceramics K.K.), 13 September, 1994 (13.09.94) (Family: none)	1-22
Y	JP 10-204727 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98) (Family: none)	1-22
Y	JP 10-8376 A (Akira FUJISHIMA), 13 January, 1998 (13.01.98) (Family: none)	1-22
Y	JP 2000-271444 A (Toshiya WATABE), 03 October, 2000 (03.10.00) (Family: none)	1-22
A	JP 8-23970 A (Akira HASEGAWA), 30 January, 1996 (30.01.96) (Family: none)	1-22

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2001 (13.12.01)Date of mailing of the international search report  
25 December, 2001 (25.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/08705

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 A61L 2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 A61L 2/16, 9/01, B01J 35/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-84361 A (渡部 俊也) 28. 3月. 2000 (28. 03. 00) 全文, 全図	1-3, 12, 20-22
Y	全文, 全図 & JP 11-342316 A	4-11, 13-19
Y	JP 6-254139 A (株式会社信州セラミックス) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 10-204727 A (株式会社クラレ)	1-22

[X] C欄の続きにも文献が列挙されている。

 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13. 12. 01

## 国際調査報告の発送日

25.12.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

新井 克夫

3 E 8010

電話番号 03-3581-1101 内線 3344

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	4. 8月. 1998 (04. 08. 98) (ファミリーなし)	
Y	JP 10-8376 A (藤嶋 昭) 13. 1月. 1998 (13. 01. 98) (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 2000-271444 A (渡部 俊也) 3. 10月. 2000 (03. 10. 00) (ファミリーなし)	1-22
A	JP 8-23970 A (長谷川 彰) 30. 1月. 1996 (30. 01. 96) (ファミリーなし)	1-22